

Rec'd PCT/PTO 24 JAN 2005

PCT/JP03/15507

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-188388
[ST. 10/C]: [JP2003-188388]

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

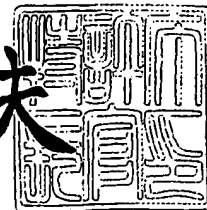
RECEIVED	
05 MAR 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011654

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00874

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/1339

G02F 1/133

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 高橋 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 一谷 基邦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 吉谷 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-353989

【出願日】 平成14年12月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示装置用スペーサ、液晶表示装置用スペーサの製造方法、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A_1 及び B が、 $A_1 - B \geq 8^\circ$ の関係にあることを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

(A_1 : 上記スペーサを、液晶表示装置製造時のアニール温度 T_1 以上の温度 T_2 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B : 上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【請求項 2】 表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A_2 及び B が、 $A_2 - B \geq 8^\circ$ の関係にあることを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

(A_2 : 上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度 T_3 以上の温度 T_4 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B : 上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【請求項 3】 表面処理層が重合体からなり、前記重合体に炭素数 10 以上のアルキル基を有する成分が構成単位として 10 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 4】 前記重合体に、炭素数 4 以下のアルキル基を有する成分が更に構成単位として 50 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 3 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 5】 VA モードの液晶表示装置に用いられることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 6】 基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP 値が 10 以上の溶媒に浸漬後、乾燥することを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 7】 SP 値が 12～15 の溶媒を用いることを特徴とする請求項 6 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 8】 溶媒にメタノールが 50 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 7 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサが用いられて成ることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサを散布後、T1 又は T4 の温度でアニール処理する工程を含むことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【請求項 11】 スペーサの散布方式が乾式散布であることを特徴とする請求項 10 記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スペーサ周囲の光り抜け等が改善された液晶表示装置用スペーサ、スペーサの製造方法、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、液晶表示装置用スペーサとしては、一般に、有機又は無機材料からなる微粒子が用いられてきた。しかしながら、このようなスペーサを使用して作製された液晶表示装置は、セル作製直後の初期状態及び高電圧の印加時にスペーサ周囲で液晶の異常配向が発生する等の問題があった。この異常配向の原因は、液晶分子がスペーサ周囲に配向するためであり、更に、この異常配向の大小は、液晶分子の配向の程度に依存するものと考えられている。

【0003】

また、近年はパネルの要求品質が厳しくなり、パネルをたたいたり、衝撃等を与える、いわゆる振動試験を実施することが多くなって来ている。振動試験時には、液晶分子が激しく動くため、スペーサの表面でわずかに異常配向が発生するだけで、光り抜けが発生するため問題になっている。

【0004】

液晶分子がスペーサ周囲に異常配向すると、スペーサ周囲に光り抜けが発生し

、このため、パネルのコントラストが低下するという問題等が発生する。このため、スペーサは、直鎖状アルキル基を含有する化合物等により表面処理が行われていた（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかしながら、従来の表面処理が施されたスペーサでは、疎水性が強過ぎたり、帯電性の問題から乾式散布性が悪く、通常、スペーサの良好な散布が出来ないという問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開平09-222608号公報（第2頁特許請求の範囲等）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示装置の光遮断時及び振動時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性、特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を提供することを目的とし、さらに、散布性特に乾式散布性が良好でスペーサ周囲の光り抜けを改善する液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A1及びBが、 $A1 - B \geq 8^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペーサを提供する。

(A1:上記スペーサを、液晶表示装置製造時のアニール温度T1以上の温度T2でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B:上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【0009】

また、請求項2記載の発明は、表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A2及びBが、 $A2 - B \geq 8^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペーサを提供する。

(A2:上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度 T_3 以上の温度 T_4 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B:上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【0010】

また、請求項3記載の発明は、表面処理層が重合体からなり、前記重合体に炭素数10以上のアルキル基を有する成分が構成単位として10重量%以上含まれる請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0011】

また、請求項4記載の発明は、前記重合体に、炭素数4以下のアルキル基を有する成分が更に構成単位として50重量%以上含まれる請求項3記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0012】

また、請求項5記載の発明は、VAモードの液晶表示装置に用いられる請求項1、2、3又は4記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0013】

また、請求項6記載の発明は、基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥する請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0014】

また、請求項7記載の発明は、SP値が12～15の溶媒を用いる請求項6記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0015】

また、請求項8記載の発明は、溶媒にメタノールが50重量%以上含まれる請求項7記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0016】

また、請求項9記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示装置用スペーサが用いられて成る液晶表示装置を提供する。

【0017】

また、請求項10記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示

装置用スペーサを散布後、T1又はT4の温度でアニール処理する工程を含む液晶表示装置の製造方法を提供する。

【0018】

また、請求項11記載の発明は、スペーサの散布方式が乾式散布である請求項10記載の液晶表示装置の製造方法を提供する。

【0019】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明におけるスペーサに対する水の接触角とは、スペーサの塗布により形成された面（以下、適宜、スペーサ塗布面という）に対する水の接触角を表し、水滴に対してスペーサは平面を形成しているとみなすことができ、以下のスペーサ塗布面作製方法及び接触角測定方法を用いて測定される接触角を意味する。

【0020】

〔スペーサ塗布面作製方法〕

接触角測定に用いられるスペーサ塗布面としては、水滴に対して平面を形成しておればよく、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0021】

（スペーサ塗布面作製方法1）

平滑な試料台として例えばシリコンウエハに、スペーサを接着させるために例えば溶剤で希釈した接着剤を塗布、乾燥し、接着層厚さを約 $0.1\mu\text{m}$ にする。この試料台にスペーサをまき、ヘラ等で押さえながら引き延ばし、スペーサをシリコンウエハ面と接着させる。次いで、例えばエアースプレー等で余分なスペーサを除去し、スペーサが単層で密に隣接して並んでいることを顕微鏡等で確認し、測定試料とする。

【0022】

（スペーサ塗布面作製方法2）

平滑な試料台として例えばスライドガラスを用い、スライドガラスの周辺に厚さ約 $200\mu\text{m}$ のPETテープを貼り、スライドガラスの中央部が約 $200\mu\text{m}$ の深さの溝を作製する。この溝全面にスペーサをまいた後、もう1枚のスライドガラスで押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて一定の厚さとな

った、最外層のスペーサが互いに密に隣接してなる、スペーサ層を作製し、測定試料とする。

【0023】

〔接触角測定方法〕

接触角測定は、上述のスペーサ塗布面作製方法1又は2で得られた測定試料を用い、市販の接触角測定装置を用いて行い、水滴直径が約1.5mmになるように水を測定試料上に落とし、モニター等で確認しながら接触角を測定する。また、接触角測定は約25℃の室温下で行う。

なお、接触角を図1に模式的に示す。図1において、模式的に平面として表したスペーサ塗布面1上に落とされた水滴2が前記スペーサ塗布面1と形成する水滴2を含む側の角度として接触角3が測定される。

【0024】

また、水の接触角測定には、測定までに、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度でアニールしたスペーサ又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニールしたスペーサと、室温のままの温度で保管されたスペーサを用いる。液晶表示装置製造時のアニール温度T1以上の温度T2でアニールしたスペーサ又は表面処理層のガラス転移温度T3以上の温度T4でアニールしたスペーサとは、それぞれ、T2又はT4の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却されたスペーサをいう。また、ここでいう室温とは約25℃のことをいう。

なお、液晶表示装置製造時のアニールとは、通常、液晶表示装置の組み立て工程において、液晶を一旦、液晶状態から等方状態にして、初期状態にする操作をいう。液晶表示装置製造時のアニール温度は、一般的に、スペーサの表面処理層のガラス転移温度より高く、50～100℃程度の温度下で行われる。

また、表面処理層のガラス転移温度T3は実測しにくいため、後述するFOXの式により計算されたガラス転移温度をT3とする。

【0025】

請求項1の本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサに対する水の接触角A1及びBが、 $A1 - B \geq 8^\circ$ の関係にあることが必要である。 $A1 - B < 8^\circ$ であると、スペーサ周囲の光り抜け防止とスペーサの散布性向上を両立させるこ

とができない。

なお、本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサ塗布面作製方法によって接触角 $A1$ と接触角 B の差において $A1 - B \geq 8^\circ$ の関係は変わらないが、接触角 $A1$ 及び B の値はわずかであるが変わることがある。

スペーサ塗布面作製方法 1 により作製した測定試料を用いた場合は、本発明の液晶表示装置用スペーサは、接触角 $A1 \geq 140^\circ$ 、且つ、接触角 $B \leq 137^\circ$ であることが好ましい。接触角 $A1 < 140^\circ$ であるときは、液晶表示装置におけるスペーサ周囲の光り抜けがある。また、接触角 $B > 137^\circ$ であるときは、スペーサの散布性が悪くなることがある。なお、接触角は少なくとも 3 回測定した測定値の平均値を求め決定する。

スペーサ塗布面作製方法 2 により作製した測定試料を用いた場合は、本発明の液晶表示装置用スペーサは、接触角 $A1 \geq 152^\circ$ 、且つ、接触角 $B \leq 148^\circ$ であることが好ましい。接触角 $A1 < 152^\circ$ であるときは、液晶表示装置におけるスペーサ周囲の光り抜けがある。また、接触角 $B > 148^\circ$ であるときは、スペーサの散布性が悪くなることがある。

【0026】

請求項 2 の本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサに対する水の接触角 $A2$ 及び B が、 $A2 - B \geq 8^\circ$ の関係にあることが必要である。 $A2 - B < 8^\circ$ であると、スペーサ周囲の光り抜け防止とスペーサの散布性向上を両立させることができない。

なお、本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサ塗布面作製方法によって接触角 $A2$ と接触角 B の差において $A2 - B \geq 8^\circ$ の関係は変わらないが、接触角 $A2$ 及び B の値はわずかであるが変わることがある。

スペーサ塗布面作製方法 1 により作製した測定試料を用いた場合は、本発明の液晶表示装置用スペーサは、接触角 $A2 \geq 140^\circ$ 、且つ、接触角 $B \leq 137^\circ$ であることが好ましい。接触角 $A2 < 140^\circ$ であるときは、液晶表示装置におけるスペーサ周囲の光り抜けがある。また、接触角 $B > 137^\circ$ であるときは、スペーサの散布性が悪くなることがある。なお、接触角は少なくとも 3 回測定した測定値の平均値を求め決定する。

スペーサ塗布面作製方法 2 により作製した測定試料を用いた場合は、本発明の液晶表示装置用スペーサは、接触角 $A \geq 152^\circ$ 、且つ、接触角 $B \leq 148^\circ$ であることが好ましい。接触角 $A < 152^\circ$ であるときは、液晶表示装置におけるスペーサ周囲の光り抜けがある。また、接触角 $B > 148^\circ$ であるときは、スペーサの散布性が悪くなることがある。

【0027】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、表面処理されたスペーサである。

また、本発明における表面処理層は重合体からなり、前記重合体に炭素数 10 以上のアルキル基を有する成分が構成単位として 10 重量%以上含まれることが好ましい。より好ましくは 15 重量%以上、50 重量%以下である。アルキル基の長さが比較的長い場合は、スペーサ表面は垂直配向規制力が強くなるが、炭素数 10 以上の（比較的長い）アルキル基を有する成分が 10 重量%未満であると上記垂直配向規制力が弱くなり、光り抜け防止効果が弱くなることがある。

【0028】

さらに、前記重合体は、炭素数 10 以上のアルキル基を有する成分が構成単位として 10 重量%以上と、炭素数 4 以下のアルキル基を有する成分が構成単位として 50 重量%以上とを含まれることがより好ましい。アルキル基の長さが比較的短い場合は、スペーサ表面は水平配向規制力が強くなり、炭素数 10 以上の（比較的長い）アルキル基を有する成分と炭素数 4 以下の（比較的短い）アルキル基を有する成分とを組み合わせることにより、垂直と水平の中間程度の配向規制力を有することとなり光り抜け防止効果がよりよくなる。

【0029】

上記炭素数 10 以上のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-セシル基、*n*-ステアリル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2 種類以上が併用されてもよい。

【0030】

上記炭素数 4 以下のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブ

チル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0031】

また、炭素数10以上のアルキル基と炭素数4以下のアルキル基の組み合わせとしては、特に限定されるものではなく、数種類の組み合わせでもよい。

【0032】

上記アルキル基を有する成分としては、例えば、アルキル基を有する重合性単量体等が挙げられ、具体的には、上述のアルキル基からなるアクリレート又はメタクリレート等が挙げられる。

【0033】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、VAモードの液晶表示装置に好適に用いられる。

上記VAモードの液晶表示装置は、一般的に、誘電率異方性が負の液晶と垂直配向性の配向膜を用い、電圧無印加時はパネル面に液晶が垂直方向に配向し、電圧印加時に液晶を水平方向に傾けることにより駆動させている。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、上述のように炭素数10以上のアルキル基を有する成分からなる重合体により表面処理されているので、上記VAモードの液晶表示装置においてスペーサ表面は良好な配向規制力が得られ、光り抜け防止効果が好適となっている。さらに、炭素数10以上のアルキル基を有する成分と炭素数4以下のアルキル基を有する成分とからなる重合体により表面処理されている場合は、スペーサ表面はより良好な垂直と水平の中間程度の配向規制力が得られ、VAモードにおいて光り抜け防止効果がより好適となっている。

【0034】

本発明の液晶表示装置用スペーサの基材粒子としては特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。

上記無機材料としては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、曹達石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。

しかしながら、基材粒子の材料として無機材料を使用する場合、液晶と熱膨張率が大きく異なるため、温度変化に追従しきれず低温発泡等の不良を生じること

があるため、液晶と熱膨張率が大きく変わらない有機材料を用いることが好ましい。

【0035】

上記有機材料としては特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なかでも、その機械的強度を考えれば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体であって、そのエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることが好ましい。

【0036】

上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート等；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。なお、本明細書において(メタ)アクリレートなる表現は、アクリレート又はメタクリレートの意味を示すものとして用いることとする。

【0037】

上記基材粒子は、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

上記その他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル(メ

タ) アクリレート等の(メタ)アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0038】

上記基材粒子は無色透明であってもよく、必要に応じて、公知の方法により着色されていてもよい。

着色に用いられる色素、顔料等は、市販されている通常の色素や、有機顔料、無機顔料を用いることができる。上記有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジアゾ系色素等が挙げられ、上記無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、表面修飾被覆体、金属塩類等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0039】

上記基材粒子の表面にアルキル基を導入する方法としては、例えば、還元性基を有する基材粒子表面にアルキル基を有する重合性単量体を含浸した後、セリウム塩、過硫酸塩等の酸化剤を反応させることにより上記基材粒子の表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点としてスパーサ表面にグラフト重合層を形成する方法等が挙げられる。

【0040】

本発明における表面処理層の計算により求めるガラス転移温度は、一般的にFOXの式である以下の計算式(1)により算出することができる。

$$1/T = X_a/T_a + X_b/T_b + X_c/T_c + \dots \quad \text{式(1)}$$

式中、Tは表面処理層のガラス転移温度(絶対温度K)であり、X_aは表面処理層を形成するa成分重合性単量体の割合(重量比)であり、T_aはa成分のみからなるポリマーのガラス転移温度(絶対温度K)である。以下、b成分、c成分等についても同様であり、表面処理層を形成する重合性単量体の全種類を計算に用いる。

したがって、本発明における表面処理層のガラス転移温度は、上記計算により求めるガラス転移温度とすることができるが、実質的には、基材粒子の表面での

重合の際の架橋等によってガラス転移温度が高くなっていることがある。このため、実際には本発明における表面処理層のガラス転移温度 T_3 は、上記計算により求めるガラス転移温度より高い場合があるので、表面処理層のガラス転移温度以上の温度 T_4 は、上記計算により求められたガラス転移温度より、より高くすることが好ましい。

【0041】

本発明の液晶表示装置用スペーサの平均粒子径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサのCV値（粒子径測定で得られる平均粒子径と標準偏差を用いて、標準偏差の平均粒子径に対する百分率を表した値）は10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下である。

【0042】

本発明の、液晶表示装置用スペーサの製造方法は、基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥するものである。なお、本発明におけるSP値とは、溶解度パラメータのことである。

【0043】

上記SP値が10以上の溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジオキサン（SP値=10.3）、 t -ブタノール（SP値=10.6）、2-プロパノール（SP値=11.4）、アセトニトリル（SP値=11.9）、エタノール（SP値=12.7）、メタノール（SP値=14.5）、水（SP値=23.4）等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0044】

SP値が10未満の溶媒に浸漬後、乾燥すると、表面処理層のアルキル基が最外層に多く存在する状態となり、スペーサの散布性、特に乾式散布性が悪くなることがある。

【0045】

本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、上記SP値が12～15の溶媒を用いることが好ましい。

また、次の乾燥工程において、溶媒を乾燥除去し易くするため沸点が低いほうがよく、溶媒にメタノールが50重量%以上含まれることがより好ましい。

【0046】

本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、基材粒子に表面処理層を形成の後、通常、不要な重合性単量体や重合体等を洗浄し、その後、溶媒に浸漬後、乾燥される。乾燥を行う際には、必要に応じて、送風、加熱、真空減圧等の補助的な方法を併用することにより溶媒の乾燥を促進してもよいが、加熱の際には、表面処理層が溶解しない温度とすることが必要である。

【0047】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、このスペーサを介して平行に対をなして配置されている少なくとも一つが透明な2枚の基板と、その基板上に形成された電極とを有し、誘電率異方性が負の液晶と垂直配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に液晶が垂直方向に配向し、電圧印加時に液晶を水平方向に傾けて駆動させるVAモード方式や誘電率異方性が正の液晶と水平配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に液晶が水平方向に配向し、電圧印加時に液晶を垂直方向に傾けて駆動させるTNモード方式等の液晶表示装置に用いられる。このような液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

【0048】

本発明の、液晶表示装置の製造方法は、スペーサを散布した後、液晶表示装置製造時のアニール温度 T_1 、又はスペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度 T_4 、でアニール処理する工程を含むことが必要である。このアニール処理もまた、上述のスペーサのアニール処理と同じく、 T_1 又は T_4 の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却される。

【0049】

また、本発明の液晶表示装置の製造方法は、スペーサの散布方式が乾式散布であることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、通常の乾式散布装置を用いて乾式で散布することによって、基板上に存在させることができる。

上記乾式散布装置としては、例えば、日清エンジニアリング社製DISPA-

μ A等が挙げられる。

【0050】

(作用)

本発明におけるスぺーサに対する水の接触角の大きさは、スぺーサの表面に疎水性が強い長鎖のアルキル基が存在している割合が大きければ接触角は大きくなり、長鎖のアルキル基が存在している割合が小さければ接触角は小さくなる。

一方、スぺーサの散布性、特に乾式散布性をよくするには、通常は、表面処理層のガラス転移温度は室温より高く設定される。これは、ガラス転移温度以上では、ポリマー等は柔らかくなりスぺーサ同士が凝集して、乾式散布性が困難になる場合があるためである。なお、上述のように、実際には表面処理層のガラス転移温度は計算により求められたガラス転移温度より高い場合がある。

【0051】

表面処理層を有するスぺーサは、一般的に表面処理後に、洗浄・乾燥工程を経て製品化される。本発明のスぺーサの製造方法では、洗浄の後、疎水性が弱い（SP値が10以上と高い）溶剤に浸漬されることにより、疎水性の高い長鎖アルキル基は表面よりも内部に向いた状態になる。この状態で乾燥されると、表面処理層に長鎖アルキル基は存在しているが、最外層には少ない状態となっていると考えられる。従って、最外層には長鎖アルキル基が少ないため、スぺーサの散布性、特に乾式散布性は良好となる。スぺーサは、乾式散布する前には最外層に長鎖アルキル基が少ないため、接触角が小さいことが、乾式散布性をよくするために好ましい。

【0052】

しかしながら、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度T2、又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度T4でスぺーサを加熱（アニール）すると、いずれの場合も、スぺーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度がスぺーサにかかることになり、スぺーサの表面処理層を形成する重合体のアルキル基が動くことが可能になる。このとき、空気は疎水性が強いために、長鎖アルキル基は内部に向いて存在しているよりも、外に向いて存在している方がエネルギー的に安定なため、表面処理層の最外層に長鎖アルキル基が存在する割合が多くなる。従

って、加熱することによって、接触角が大きくなることは、内部に向いていた長鎖アルキル基が最外層に向いた状態になり、疎水性の強い長鎖アルキル基の割合が最外層に多くなることを示している。

【0053】

液晶表示装置の製造工程において、スペーサを散布した後、スペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度であり、一般的に液晶表示装置製造時のアニールに用いられる、50～100℃の温度でアニール処理する工程を含むと、この工程で、液晶は疎水性の強い材料であるため、上記と同じような現象が発生すると考えられる。従って、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度T2、又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度T4でアニール処理した後、接触角が大きくなるスペーサは、実際の液晶表示装置の中で長鎖アルキル基が最外層に多く存在するために、光り抜け防止が良好になると考えられる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0055】

(実施例1)

〔基材粒子の作製〕

けん化度87.9%PVA（ポリビニルアルコール、日本合成化学工業社製GH-20）の3%水溶液800重量部に、DVB（ジビニルベンゼン）100重量部、BPO（ベンゾイルパーオキサイド）2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて90℃で15時間反応を行った。洗浄、分級操作後、平均粒子径：4 μ m、CV値：3%の基材粒子を得た。

【0056】

〔液晶表示装置用スペーサの作製〕

セバラブルフラスコに、上記基材粒子50重量部、DMF（ジメチルホルムアミド）150重量部、MMA（メチルメタクリレート、炭素数1のアルキル基含

有) 10重量部、IBM (イソブチルメタクリレート、炭素数4のアルキル基含有) 70重量部、LMA (ラウリルメタクリレート、炭素数12のアルキル基含有) 20重量部を投入し、ソニケータにより充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入して、系の温度を50℃にした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、5時間反応させた。反応終了後、洗浄を行った後、メタノール (SP値=14.5) で溶剤置換した後、乾燥作業を行い評価用スぺーサとした。また、表面処理層の計算により求めるガラス転移温度は、上記の計算式(1)で求め、絶対温度から摂氏温度に換算すると23℃であった。

【0057】

[アニール処理の実施]

上記により得られたスぺーサは、その一部を50℃の恒温槽で1時間保持し、その後室温(約25℃)まで冷却した。また、残りのスぺーサは室温のまま保管した。

【0058】

[接触角の測定]

以下の2種類のスぺーサ塗布面作製を行い、接触角測定を行った。

(スぺーサ塗布面作製1)

シリコンウエハを約10mm角にカットし、ヘキサンをしみこませた布で表面をふく。このシリコンウエハに合成接着剤の約0.1%クロロホルム溶液を塗布し、乾燥して接着層厚さを約0.1 μ mとした。次いで、ステンレス製ヘラを使用して、スぺーサ約6mgを全面にまき、押さえながら引き延ばし、スぺーサをシリコンウエハ面と接着させる。次いで、エアースプレー(日本エスエスティ社製強力スーパーブローア)を用い、約10cm離し、1~2秒噴射して余分なスぺーサを除去した。また、測定試料は、スぺーサが単層で密に隣接して並んでいることを顕微鏡で確認した。

【0059】

(スぺーサ塗布面作製2)

スライドガラスの周辺に厚さ約200 μ mのPETテープを貼り、スライドガ

ラスの中央部が約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の深さの溝ができるようにした。次いで、この溝全面にスペーサ約 800mg をまいた後、もう1枚のスライドガラスで押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さとなったスペーサ層を作製した。また、測定試料は、スペーサが複数層で、最外層のスペーサが互いに密に隣接して並んでいることを顕微鏡で確認した。

【0060】

(接触角測定)

接触角測定はCONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2 (KRUSS社製) を使用し、水滴直径が約 1.5mm になるように水(イオン交換水)を測定試料上に落とし、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は約 25°C の室温下で行なった。結果を表1に示した。

【0061】

[液晶表示装置用スペーサの評価]

得られたアニール処理しない評価用スペーサを用いて、VAモードの液晶表示装置を作製した。なお、配向膜は、ポリビニルアルコールの3%水溶液に、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドを1%添加したものを使用し、ラビング方向は上下基板間で反対方向とし、偏向板の偏向透過軸はラビング方向に対して 45° で直交ニコルとした。また、液晶はメルク社製MLC-6609を用いた。

日清エンジニアリング社製スペーサ散布装置DISPA- μ Aで乾式散布を行った。この際、乾式散布性を評価した。結果を表1に示した。

スペーサを散布した後、液晶を注入して、 80°C 、1時間加熱し、アニール処理を行って液晶表示装置を作製した。得られた液晶表示装置の光遮断時におけるスペーサ周囲の光り抜けを評価した。また、振動試験は、液晶表示装置をハンマーで1分間たたくことによって行い、振動試験時におけるスペーサ周囲の光り抜けを評価した。結果を表1に示した。

【0062】

(比較例1)

実施例1において、溶剤置換をシクロヘキサン(SP値=8.2)で行った以

外は、実施例1と同様に、基材粒子の作製、液晶表示装置用スペーサの作製、アニール処理の実施、接触角の測定、液晶表示装置用スペーサの評価を行った。結果を表1に示した。

【0063】

【表1】

		実施例1		比較例1	
接触角測定	スペーサ塗布面作製方法	方法1	方法2	方法1	方法2
	接触角 A1 又は A2	149.0°	155.4°	139.0°	147.5°
	接触角 B	136.0°	145.7°	141.0°	147.0°
	A1-B 又は A2-B	13.0°	9.7°	-2.0°	0.5°
乾式散布性		・散布数は良好 ・凝集粒子は見られず		・散布数は少ない ・凝集粒子が見られた	
スペーサ周囲の光り抜け		光遮断時	・光り抜けはほとんど認められず	多くの光り抜けが認められた	
		振動試験時	・光り抜けはほとんど認められず	多くの光り抜けが認められた	

【0064】

表1より実施例1の液晶表示装置用スペーサは比較例1の液晶表示装置用スペーサよりも散布性は良好で、スペーサ周囲の光り抜けも良好で、液晶表示装置用スペーサとして優れていることがわかる。

【0065】

(実施例2)

基材粒子の作製は、実施例1と同様に行った。

液晶表示装置用スペーサの作製は、MMA（メチルメタクリレート、炭素数1のアルキル基含有）10重量部、IBM（イソブチルメタクリレート、炭素数4のアルキル基含有）70重量部、LA（ラウリルアクリレート、炭素数12のアルキル基含有）20重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様に行った。また、表面処理層の計算により求めるガラス転移温度は、上記の計算式（1）で求め、絶対温度から摂氏温度に換算すると41℃であった。

アニール処理の実施は、80℃で行ったこと以外は、実施例1と同様に行った。

接触角の測定、液晶表示装置用スペーサの評価は、実施例 1 と同様に行った。
結果を表 2 に示した。

【0066】

(比較例 2)

実施例 2 において、溶剤置換をシクロヘキサン (SP 値 = 8.2) で行った以外、実施例 2 と同様に、基材粒子の作製、液晶表示装置用スペーサの作製、アニール処理の実施、接触角の測定、液晶表示装置用スペーサの評価を行った。結果を表 2 に示した。

【0067】

【表 2】

		実施例 2		比較例 2	
接触角測定	スペーサ塗布面作製方法	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
	接触角 A1 又は A2	149.0°	155.8°	139.4°	148.9°
	接触角 B	136.3°	145.9°	139.1°	148.3°
	A1-B 又は A2-B	12.7°	9.9°	0.3°	0.6°
乾式散布性		・散布数は良好 ・凝集粒子は見られず		・散布数は少ない ・凝集粒子が少し見られた	
スペーサ周囲の光り抜け	光遮断時	・光り抜けはほとんど認められず		・光り抜けが認められた	
	振動試験時	・光り抜けはほとんど認められず		・光り抜けが認められた	

【0068】

表 2 より実施例 2 の液晶表示装置用スペーサは比較例 2 の液晶表示装置用スペーサよりも散布性は良好で、スペーサ周囲の光り抜けも良好で、液晶表示装置用スペーサとして優れていることがわかる。

【0069】

【発明の効果】

本発明は、上述の構成よりなるので、液晶表示装置の光遮断時及び振動時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性、特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を得ることが可能となり、散布性特に乾式散布性が良好でスペーサ周囲の光り抜けを改善した液晶表示装置及び

液晶表示装置の製造方法を得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

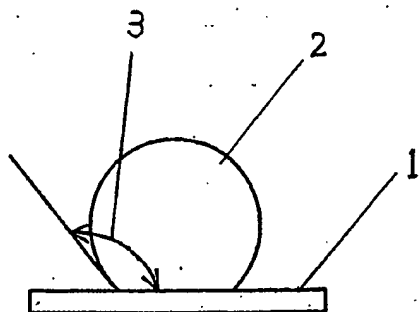
スペーサに対する水の接触角を説明するための模式図。

【符号の説明】

- 1 スペーサ塗布面
- 2 水滴
- 3 接触角

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 スペース周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペース及びスペースの製造方法を提供し、更に、散布性が良好で光り抜けを改善する液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 表面処理されたスペースであって、該スペースに対する水の接触角 (3) $A1$ 及び B が、 $A1 - B \geq 8^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペース ($A1$: 上記スペースを、液晶表示装置製造時のアニール温度 $T1$ 以上の温度でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B : 上記スペースをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)、及び基材粒子に表面処理層が形成されたスペースを、 SP 値が 10 以上の溶媒に浸漬後、乾燥する上記スペースの製造方法、並びに上記スペースが用いられて成る液晶表示装置、及び上記スペースを散布後、 $T1$ の温度でアニール処理する工程を含む液晶表示装置の製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2003-188388

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏名

積水化学工業株式会社